

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-60463
(P2002-60463A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002. 2. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 G 59/46		C 0 8 G 59/46	4 F 2 1 3
B 2 9 C 67/00		B 2 9 C 67/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 3 6
	5/1525		
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A
		審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-247709(P2000-247709)

(22) 出願日 平成12年8月17日(2000. 8. 17)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 592109732

日本特殊コーティング株式会社
茨城県新治郡新治村大字沢辺57番地1

(72) 発明者 田辺 隆喜

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物および立体形状物

(57) 【要約】

【課題】 通常の使用環境下において長期間にわたり保存・使用される場合であっても、造形特性が実質的に変化せず、所期の性能を有する立体形状物を、同一の造形条件により安定して造形することができる光硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明の光硬化性樹脂組成物は、(A) オキセタン化合物、(B) エポキシ化合物、(C) 光酸発生剤を含有する立体造形用の光硬化性樹脂組成物であって、調製時における水分量が0.3~1.5重量%であることを特徴とする。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) オキセタン化合物、(B) エポキシ化合物、(C) 光酸発生剤を含有する立体造形用の光硬化性樹脂組成物であって、

調製時における水分量が0.3~1.5重量%であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) オキセタン化合物、(B) エポキシ化合物、(C) 光酸発生剤を含有する立体造形用の光硬化性樹脂組成物であって、

水分量が0.3~1.5重量%となるように、水を添加してなることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 (D) 数平均粒径10~700nmのエラストマー粒子を含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 (A) オキセタン化合物を10~80重量部、(B) エポキシ化合物を10~80重量部、

(C) 光酸発生剤を0.1~10重量部、(D) 数平均粒径10~700nmのエラストマー粒子を0~35重量部含有し、(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分の合計が100重量部であることを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 温度23℃、相対湿度50%における平衡水分量に対して、0.5~1.5倍の水分量となるように、水を添加してなることを特徴とする請求項2乃至請求項4の何れかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 (A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分および水の混合物を脱泡処理して得られることを特徴とする請求項3乃至請求項5の何れかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1乃至請求項6の何れかに記載の光硬化性樹脂組成物を光硬化して得られることを特徴とする立体形状物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学的立体造形法に使用する光硬化性樹脂組成物、およびこれを光硬化して得られる立体形状物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、光硬化性の液状樹脂組成物に選択的に光照射して硬化樹脂層を形成する工程を繰り返すことにより、当該硬化樹脂層を一体的に積層して立体形状物を形成する光学的立体造形法が提案されている(特開昭60-247515号公報、特開昭62-35966号公報、特開昭62-101408号公報および特開平5-24119号公報参照)。このような立体造形法に使用される光硬化性樹脂組成物には、効率的な光造形を行う観点から、粘度が低くて直ちに平滑な液面を形成することができるとともに、光硬化性が優れていること、すなわち、光照射によって迅速に硬化するものであるこ

とが要求される。また、当該光硬化性樹脂組成物には、光硬化時の硬化収縮に起因する反りをはじめとする変形量が小さいことが要求される。光学的立体造形法により得られる立体形状物は、デザインを検討するためのモデル、機械部品の試作品などとして用いられるため、造形精度にも優れていること、すなわち、設計図に忠実な微細加工が高い精度で施されていること、また、使用条件に耐え得る十分な機械的強度、さらにこうした機械的特性が経時的に変化せず安定していることが要求される。

10 【0003】上記の点を踏まえて、本発明者らは、オキセタン化合物およびエポキシ化合物をカチオン重合性有機化合物として含有する立体造形用の樹脂組成物について提案している(特開平10-168165号公報参照)。この樹脂組成物は光硬化性に優れ、当該樹脂組成物によれば、寸法精度および機械的強度の高い立体形状物を短時間で造形することができる。

20 【0004】ところで、光学的立体造形用の光硬化性樹脂組成物は、同一の容器内に収容されて数ヶ月から数年間にわたって使用されることがある。そして、当該樹脂組成物が保存・使用される環境条件(温度および湿度)は、必ずしも一定ではない。このため、光学的立体造形用の光硬化性樹脂組成物には、保存安定性が良好で、そのような環境下に長期にわたり保存された後においても、その造形特性が変化せず、所期の性能(層間密着性および造形精度)を有する立体形状物を安定して造形できることが望ましい。

30 【0005】しかしながら、オキセタン化合物およびエポキシ化合物を含有する上記の樹脂組成物を、通常の使用環境(例えば、温度10~30℃、相対湿度20~80%)の下に数カ月間保存すると、当該樹脂組成物が経時的に水分を吸収(吸湿)し、その造形特性が大きく変化してしまうという問題がある。この場合、保存前の樹脂組成物における造形条件と同一の条件で造形しても、所期の性能を有する立体形状物を得ることができない。

40 【0006】ここに、オキセタン化合物およびエポキシ化合物を含有する上記の樹脂組成物を標準的な使用環境下(温度23℃、相対湿度50%)で、保存・使用した場合に、当該樹脂組成物は、当該環境における平衡水分量に達するまで長期間にわたって水分を吸収する。そして、保存前における当該樹脂組成物の水分量と、保存後における当該樹脂組成物の水分量との差に起因して、当該樹脂組成物の造形特性、例えば、一定の照射エネルギーを受けたときの硬化深度(光照射により形成される硬化層の厚さ)が大きく変化する。

50 【0007】そして、保存前における当該樹脂組成物(低水分量の樹脂組成物)に対する最適な造形条件で長期間にわたり造形を行うと、経時的な水分量の増加に伴って、硬化深度が小さくなり、一定時間経過後(保存後または保存期間中)に得られる立体形状物において、層間密着性が低下して剥離が発生する。他方、保存後にお

ける当該樹脂組成物（高水分量の樹脂組成物）に対する最適な造形条件で造形を行うと、初期段階における当該樹脂組成物の硬化深度が設計値より大きくなり、積層方向における造形精度が低下してしまう。このような不具合は、保存・使用環境の湿度が高いほど顕著であり、このため、所期の性能を有する立体形状物を安定的に造形するための最適条件を設定することはきわめて困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の目的は、通常の使用環境下（温度10～30℃、相対湿度20～80%）において長期間にわたり保存・使用される場合であっても、造形特性（硬化深度）が実質的に変化せず、所期の性能（層間密着性および造形精度）を有する立体形状物を、同一の造形条件により、安定して造形することができる光硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の光硬化性樹脂組成物は、(A)オキセタン化合物、(B)エポキシ化合物、(C)光酸発生剤を含有する立体造形用の光硬化性樹脂組成物であって、調製時における水分量が0.3～1.5重量%であることを特徴とする。ここに、「調製時における水分量」とは、当該樹脂組成物を調製してから48時間以内に測定された水分量をいうものとする。

【0010】本発明の光硬化性樹脂組成物は、(A)オキセタン化合物、(B)エポキシ化合物、(C)光酸発生剤を含有する立体造形用の光硬化性樹脂組成物であって、水分量が0.3～1.5重量%となるように、水を添加してなることを特徴とする。

【0011】本発明の光硬化性樹脂組成物においては、下記の形態が好ましい。

〔1〕(D)数平均粒径10～700nmのエラストマー粒子を含有すること。

〔2〕(A)オキセタン化合物を10～80重量部、(B)エポキシ化合物を10～80重量部、(C)光酸発生剤を0.1～10重量部、(D)数平均粒径10～700nmのエラストマー粒子を0～35重量部含有し、(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分の合計が100重量部であること。

〔3〕温度23℃、相対湿度50%における平衡水分量に対して、0.5～1.5倍の水分量となるように、水を添加してなること。

〔4〕(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分および水の混合物を脱泡処理して得られること。

【0012】本発明の立体形状物は、本発明の光硬化性樹脂組成物を光硬化して得られることを特徴とする。

【0013】

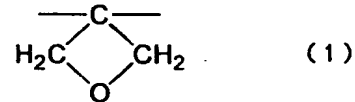
【発明の実施の形態】以下、本発明の樹脂組成物について詳細に説明する。本発明の樹脂組成物は、(A)成分

であるオキセタン化合物と、(B)成分であるエポキシ化合物と、(C)成分である光酸発生剤と、調製時に添加された水とが必須の成分として含有され、(D)成分であるエラストマー粒子が含有されていてもよい。

【0014】<(A)成分>(A)成分であるオキセタン化合物は、下記式(1)で表されるオキセタン環を1つ以上有する化合物である。

【0015】

【化1】

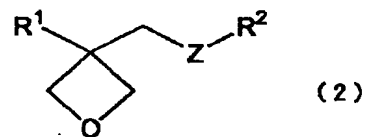


【0016】このオキセタン化合物は、カチオン重合性光重合開始剤の存在下で光照射することにより重合反応や架橋反応を起こす。このようなオキセタン化合物としては、分子中にオキセタン環を1つ以上有する化合物であれば、種々のものが使用できる。以下に例示する。

【0017】分子中に1個のオキセタン環を有する化合物としては、下記式(2)で示される化合物が挙げられる。

【0018】

【化2】



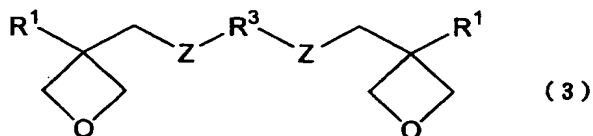
【0019】〔式(2)において、Zは酸素原子または硫黄原子を示す。R¹は水素原子；フッ素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～6個のアルキル基；トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基等の炭素原子数1～6個のフルオロアルキル基；フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6～18のアリール基；フリル基またはチエニル基を示す。R²は、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～6個のアルキル基；1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチルー1-プロペニル基、2-メチルー2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素原子数2～6個のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基、アントニル基、フェナントリル基等の炭素原子数6～18のアリール基；ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基、エトキシベンジル基等の置換または非置換の炭素原子数7～18のアラルキル基；フェノキシメチル基、フェノキシエチル基等のアリーロキシアルキルなどのその他の芳香環を有する基；エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素原子数2～6個のアルキルカルボニル基；

エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の炭素原子数2～6個のアルコキシカルボニル基；エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基等の炭素原子数2～6個のN-アルキルカルバモイル基等を示す。]

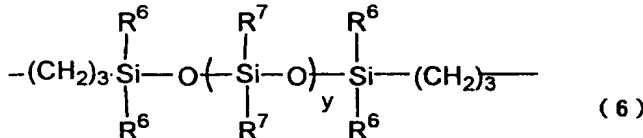
【0020】分子中に2個のオキサタン環を有する化合物としては、下記式(3)で示される化合物が挙げられる。

【0021】

【化3】



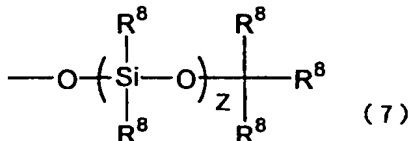
【0022】〔式(3)において、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、R¹は、上記式(2)における定義と同じである。R³は、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状或いは分枝状の、炭素原子数1～20のアルキレン基；ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状或いは分枝状の、炭素原子数1～120のポリ(アルキレンオキシ)基；プロベニレン基、メチルプロベニレン基、ブテニレン基等の線状或いは分枝状の不飽和炭化水素基；カルボニル基；カルボニル基を含むアルキレン基；分子鎖の途中にカルボキシル基を含むアルキレン基；分子鎖の途中にカルバモイル基を含むアルキレン基を示す。また、R³は、下記式(4)、式(5)および式(6)で示される基から選択



【0028】〔式(6)において、R⁶は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～4個のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6～18のアリール基を示す。yは、0～200の整数である。R⁷はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～4個のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6～18のアリール基、または下記式(7)で示される基を示す。]

【0029】

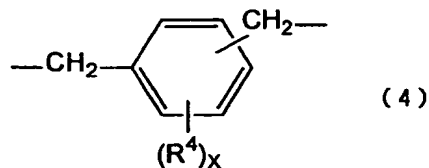
【化7】



される多価の基であってもよい。]

【0023】

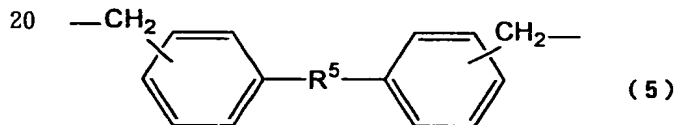
【化4】



10 【0024】〔式(4)において、R⁴は、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～4個のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素原子数1～4個のアルコキシ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ニトロ基；シアノ基；メルカプト基；低級アルキルカルボキシル基；カルボキシル基またはカルバモイル基を示し、xは1～4の整数である。]

【0025】

【化5】



20 【0026】〔式(5)において、R⁵は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、-NH-、-SO-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-または-C(CH₃)₂-を示す。]

【0027】

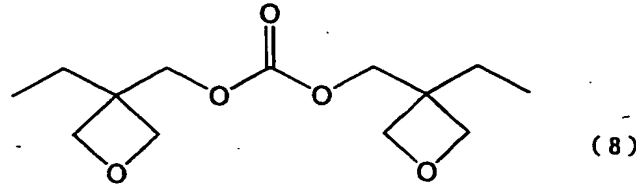
【化6】

【0030】〔式(7)において、R⁸は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～4個のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6～18のアリール基を示す。zは、0～100の整数である。]

40 【0031】上記式(3)で表される分子中に2個のオキサタン環を有する化合物の具体例としては、例えば下記式(8)および式(9)で示される化合物等が挙げられる。

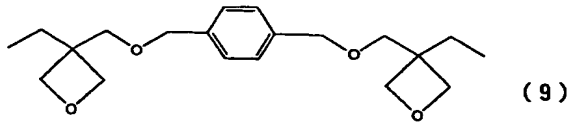
【0032】

【化8】



【0033】

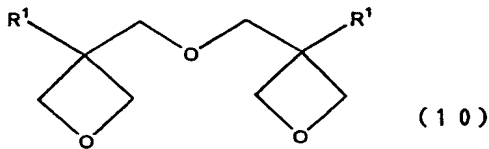
【化9】



【0034】また、分子中に2個のオキセタン環を有する上記式(3)以外の化合物の具体例として、下記式(10)で示される化合物等が挙げられる。

【0035】

【化10】

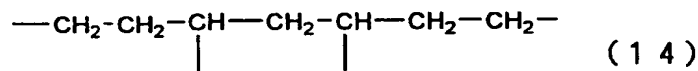
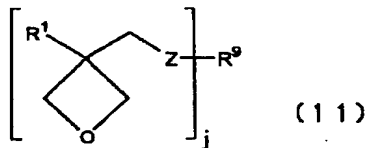


【0036】〔式(10)において、R¹は、上記式(2)における定義と同じである。〕

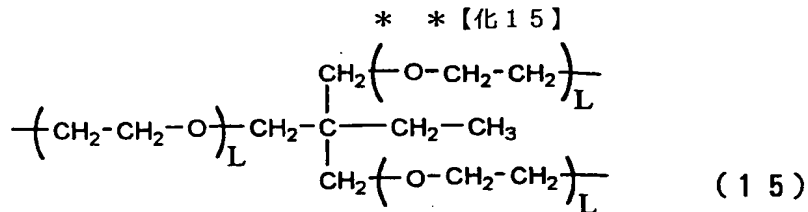
【0037】分子中に3個以上のオキセタン環を有する化合物としては、下記式(11)で示される化合物等が挙げられる。

【0038】

【化11】



【0044】

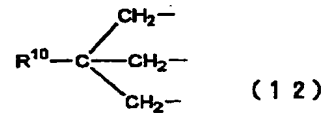


【0045】〔式(15)において、Lは同一または異なる1~10の整数である。〕

【0039】〔式(11)において、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、R¹は、上記式(2)における定義と同じである。R⁹は、3~10個の有機基を示し、例えば下記式(12)~(14)で示される基等の炭素原子数1~30の分枝状または線状のアルキレン基、下記式(15)で示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基または下記式(16)または下記式(17)で示される線状または分枝状ポリシロキサン含有基等が挙げられる。jは、R⁹の個数に等しい3~10の整数である。〕

【0040】

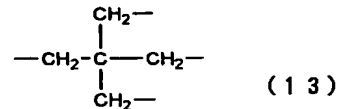
【化12】



【0041】〔式(12)において、R¹⁰はメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素原子数1~6個のアルキル基を示す。〕

【0042】

【化13】

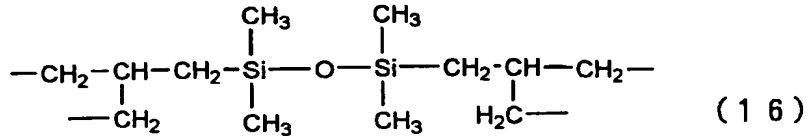


【0043】

【化14】

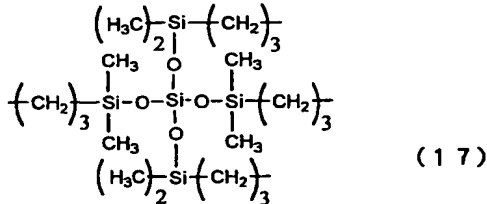
【0046】

【化16】



【0047】

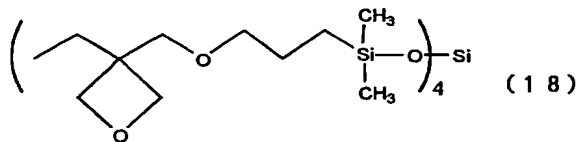
【化17】



【0048】分子中に3個以上のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記式(18)で示される化合物等が挙げられる。

【0049】

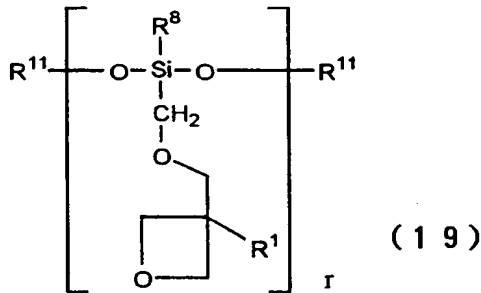
【化18】



【0050】また、下記式(19)で表される化合物は1~10個のオキセタン環を有し得る。

【0051】

【化19】



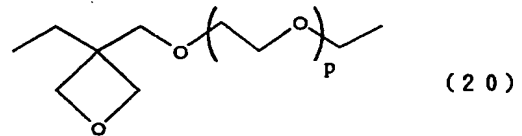
【0052】〔式(19)において、R¹は上記式(2)における定義と同じであり、R⁸は上記式(7)における定義と同じである。R¹¹はメチル基、エチル

基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~4のアルキル基またはトリアルキルシリル基(ここで、アルキル基は同一または異なり、炭素原子数3~12のアルキル基である。トリアルキルシリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基等を挙げる事ができる。)を示し、rは1~10の整数である。]

【0053】さらに、(A)成分を構成するオキセタン化合物として、上記の例示化合物の外に、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算の数平均分子量が1,000~5,000程度の高分子量を有する化合物も挙げられる。このような化合物として、下記の式(20)、式(21)、式(22)で表される化合物が挙げられる。

【0054】

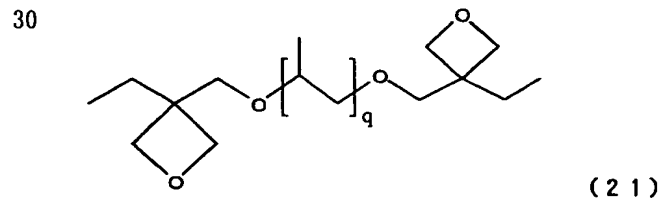
【化20】



(ここで、pは20~200の整数である。)

【0055】

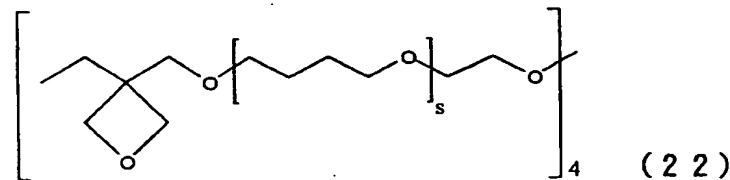
【化21】



(ここで、qは15~100の整数である。)

【0056】

【化22】



(ここで、sは20~200の整数である。)

【0057】分子中にオキセタン環を1個有するオキセタン化合物の具体例としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセ

タニルメトキシ)メチルベンゼン、4-フルオロ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、4-メトキシ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エチル]フェニル

エーテル、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-テトラプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-トリプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシプロピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、プトキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタクロロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等を挙げることができる。

【0058】分子中にオキセタン環を2個以上有するオキセタン化合物の具体例としては、3, 7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサノナン、3, 3'-
(1, 3-(2-メチレニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス-(3-エチルオキセタン)、
1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1, 2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1, 3-
ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、
トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、
トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、
1, 4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ブタン、1, 6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、
ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-

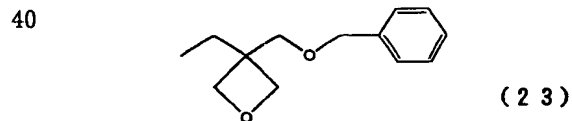
3-オキセタニルメチル)エーテル、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパントテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチレンオキシド(EO)変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、プロピレンオキシド(PO)変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールF(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテルなどを挙げることができる。

【0059】これらの例示化合物は、単独で、または2種以上を組み合わせて(A)成分を構成することができる。

【0060】これらのうち、(A)成分として好適に使用することのできるオキセタン化合物は、分子中のオキセタン環の数が1~10、より好ましくは1~4、特に好ましくは2の化合物である。具体的には、下記式(23)で示される(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、下記式(24)で示される1, 4-
ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、下記式(25)で示される1, 2-
ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エタン、下記式(26)で示されるトリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、
および上記式(19)で表される化合物が挙げられる。

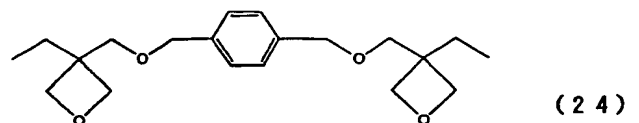
【0061】

【化23】



【0062】

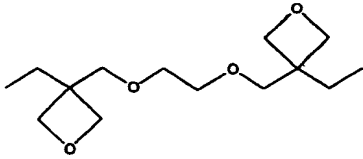
【化24】



50 【0063】

13

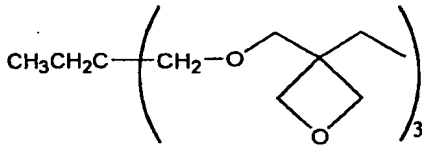
【化25】



(25)

【0064】

【化26】



(26)

【0065】本発明の樹脂組成物における(A)成分の含有割合は、(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分の合計を100重量部としたとき、10~80重量部であることが好ましく、更に好ましくは20~60重量部とされる。(A)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物のカチオン重合反応速度(硬化速度)が小さくなり造形に長時間を要したり、解像度が低下したりする傾向がある。一方、(A)成分の含有割合が過大である場合は、得られる樹脂組成物の硬化物(立体形状物)の靱性が低下したり、硬化速度が低下したりする傾向にある。

【0066】<(B)成分>(B)成分であるエポキシ化合物とは、3員環のエチレンオキサイド構造を有する化合物をいい、オキセタン基など4員環以上の構造を有する化合物を含まない。エポキシ化合物の1分子中におけるエチレンオキサイド構造の数は、1個以上とされ、好ましくは2~15個、更に好ましくは2~8個とされる。カチオン重合性有機化合物として、(A)成分とともに(B)成分を使用することにより、得られる樹脂組成物は、(A)成分のみを含有する樹脂組成物と比較して光硬化反応速度が大きくなり、光硬化性が向上する。

【0067】(B)成分として好適なエポキシ化合物としては、(i)エポキシシクロヘキシル基を分子中に有する化合物(エポキシシクロヘキシル基含有化合物)、(ii)グリシジル基を分子中に有する化合物(グリシジル基含有化合物)を挙げることができる。エポキシシクロヘキシル基含有化合物はカチオン重合性に優れてい

る。また、グリシジル基含有化合物は、重合体に柔軟性を付与し、重合系のモビリティを増加させ、硬化性を一層向上させることができる。

【0068】(i)エポキシシクロヘキシル基含有化合物の具体例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-

14

メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ε-カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、β-メチル-δ-バレロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートなどを挙げることができる。

【0069】これらのうち、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ε-カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、β-メチル-δ-バレロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートが好ましく、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートが特に好ましい。

【0070】(B)成分として好適に使用することのできるエポキシシクロヘキシル基含有化合物の市販品としては、UVR-6100、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200、UVR-6216(以上、ユニオンカーバイド社製)、セロキサイド2021、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、エポリードGT-300、エポリードGT-301、エポリードGT-302、エポリードGT-400、エポリード401、エポリード403(以上、ダイセル化学工業(株)製)、KRM-2100、KRM-2110、KRM-2199(以上、旭電化工業(株)製)などを挙げることができる。

【0071】(ii)グリシジル基含有化合物の具体例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェ

20

30

40

50

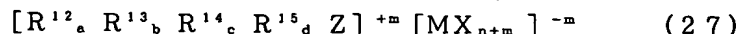
ノールSジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、プチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類などを挙げるができる。

【0072】これらのうち、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。

【0073】(B)成分として好適に使用することができるグリシジル基含有化合物の市販品としては、UVR-6216 (以上、ユニオンカーバイド社製)、グリシドール、AOEX24、サイクロマーA200、(以上、ダイセル化学工業(株)製)、エピコート828、エピコート812、エピコート1031、エピコート872、エピコートCT508 (以上、油化シェル(株)製)、KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KRM-2720、KRM-2750 (以上、旭電化工業(株)製)などを挙げるができる。

【0074】さらに、(B)成分を構成するエポキシ化合物として、上記の化合物の外に、GPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量1,000~20,000の化合物を含有させることが好ましく、これにより、得られる樹脂組成物の硬化物の靱性をより良好なものにすることができる。

【0075】このような化合物として、(1)エチレン性不飽和結合基を有する対応化合物の炭素-炭素二重結合を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化す*



【0082】〔式中、カチオンはオニウムイオンであり、ZはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、

*る方法により得られるエポキシ変性化合物；(2)分子中にエポキシ基を含有するラジカル重合性モノマーを重合して得られるエポキシ基含有重合体；(3)水酸基等の官能基を有する化合物をエピクロロヒドリンと反応させる方法等のそれ自体公知の製造方法により得られるエポキシ基含有化合物などを挙げるができる。

【0076】ポリスチレン換算の数平均分子量が1,000~20,000である化合物を得るためには、上記(1)のエポキシ変性化合物の場合には、原料であるエチレン性不飽和結合基を有する化合物として、ポリスチレン換算の数平均分子量が1,000以上20,000未満のものを使用すればよく、上記(2)のエポキシ基含有重合体の場合には、所望の重合度のポリマーが得られるように公知の方法で調整すればよい。また、上記(3)のエポキシ基含有化合物の場合には、原料である水酸基等の官能基を有する化合物として、ポリスチレン換算の数平均分子量が1,000以上20,000未満のものを使用すればよい。上記(1)のエポキシ変性化合物の市販品としては、Poly bd R-45EPI (出光石油化学(株)製)、R-15EPI、R-45EPI (以上、ナガセ化成工業(株)製)、エポリドPB3600、PB4700 (以上、ダイセル化学工業(株)製)などを挙げるができる。

【0077】上記のエポキシ化合物は、単独で、または2種以上を組み合わせて(B)成分を構成することができる。

【0078】本発明の樹脂組成物における(B)成分の含有割合は、(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分の合計を100重量部としたとき、10~80重量部であることが好ましく、更に好ましくは20~70重量部とされる。(B)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下する。一方、(B)成分の含有割合が過大である場合は、得られる樹脂組成物の粘度が上昇して造形時間が長くなる傾向がある。

【0079】<(C)成分>(C)成分である光酸発生剤は、光などのエネルギー線を受けることによって、

(A)成分および(B)成分のカチオン重合を開始させる物質を放出することができる化合物である。ここで、光などのエネルギー線には、可視光、紫外光、赤外光、X線、α線、β線、γ線などが含まれる。

【0080】(C)成分を構成する好適な化合物として、下記式(27)で表される構造を有するオニウム塩を挙げるができる。このオニウム塩は、光を受けることによりルイス酸を放出する化合物である。

【0081】

【化27】

I、Br、ClまたはN≡Nを示し、R¹²、R¹³、R¹⁴およびR¹⁵は、同一または異なる有機基を示す。a、

b、cおよびdは、それぞれ0~3の整数であって、
(a+b+c+d)はZの価数に等しい。Mは、ハロゲン化物錯体 $[MX_{n+m}]$ の中心原子を構成する金属またはメタロイドを示し、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coなどである。Xは例えばF、Cl、Br等のハロゲン原子であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。]

【0083】上記式(27)において、オニウムイオンの具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4-メトキシジフェニルヨードニウム、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム、トリフェニルスルホニウム、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)-フェニル]スルフィド、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)-フェニル]スルフィド、 η^5 -2,4-(シクロペンタジエニル)[1,2,3,4,5,6- η]-1-(メチルエチル)-ベンゼン]-鉄(1+)等が挙げられる。

【0084】上記式(27)において、アニオン $[MX_{n+m}]$ の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF₄⁻)、ヘキサフルオロホスフェート(PF₆⁻)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF₆⁻)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF₆⁻)、ヘキサクロロアンチモネート(SbCl₆⁻)などが挙げられる。

【0085】また、一般式 $[MX_n(OH)^-]$ で表されるアニオンを有するオニウム塩を使用することができる。さらに、過塩素酸イオン(ClO₄⁻)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン(CF₃SO₃⁻)、フルオロスルホン酸イオン(FSO₃⁻)、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸アニオン、トリニトロトルエンスルホン酸アニオンなどの他のアニオンを有するオニウム塩を使用することもできる。

【0086】このようなオニウム塩のうち、(C)成分として特に有効な光酸発生剤は、芳香族オニウム塩である。例えば特開昭50-151996号公報、特開昭50-158680号公報などに記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号公報、特開昭52-30899号公報、特開昭56-55420号公報、特開昭55-125105号公報などに記載のVIA族芳香族オニウム塩、特開昭50-158698号公報などに記載のVA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号公報、特開昭56-149402号公報、特開昭57-192429号公報などに記載のオキソスルホキソニウム塩、特開昭49-17040号公報などに記載の芳香族ジアゾニウム塩、米国特許第4,139,655号

明細書に記載のチオピリリウム塩などが好ましい。また、鉄/アレン錯体、アルミニウム錯体/光分解ケイ素化合物系開始剤なども挙げることができる。

【0087】(C)成分として好適に使用することのできる光酸発生剤の市販品としては、UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990(以上、ユニオンカーバイド社製)、アデカオプトマーSP-150、SP-151、SP-170、SP-172(以上、旭電化工業(株)製)、Irgacure 261(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064(以上、日本曹達(株)製)、CD-1010、CD-1011、CD-1012(以上、サートマー社製)、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-103(以上、みどり化学(株)製)、PCI-061T、PCI-062T、PCI-020T、PCI-022T(以上、日本化薬(株)製)などを挙げることができる。これらのうち、UVI-6970、UVI-6974、アデカオプトマーSP-170、SP-172、CD-1012、MPI-103は、これらを含含有してなる樹脂組成物に高い光硬化感度を発現させることができることから特に好ましい。

【0088】上記の光酸発生剤は、単独でまたは2種以上組み合わせ(C)成分を構成することができる。

【0089】本発明の樹脂組成物における(C)成分の含有割合は、(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分の合計を100重量部としたとき、0.1~10重量部であることが好ましく、更に好ましくは0.2~6重量部、特に好ましくは0.3~4重量部とされる。(C)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下し、十分な機械的強度を有する立体形状物を造形することができない。一方、この含有割合が過大である場合には、得られる樹脂組成物を光学的立体造形法に供する場合に、適当な光透過性を得ることができず、硬化深度の制御が困難となり、得られる立体形状物の造形精度が低下する傾向がある。

【0090】<(D)成分>本発明の樹脂組成物には、(D)成分として、数平均粒径が10~700nmのエラストマー粒子が含有されていてもよい。(D)成分を含有する樹脂組成物は、これを含有しない樹脂組成物と比較して耐衝撃性が向上し、高靱性の硬化物を与えることができる。(D)成分を構成するエラストマー粒子としては、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソプレン共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ α -オレフィン系共重合体、エチレン/ α -オレフィン/ポリエチン共重合

体、アクリルゴム、ブタジエン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/ブタジエンブロック共重合体、スチレン/イソプレブロック共重合体などからなる粒子を挙げることができる。

【0091】エラストマー粒子を形成するエラストマーは、架橋構造を有していてもよい。エラストマーの架橋は、従来公知の方法により実施することができる。エラストマーを架橋するために使用する架橋剤としては、例えばジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルマレエート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、メタクリル酸アリルなどを例示することができる。

【0092】(D)成分を構成するエラストマー粒子は、上記のエラストマーからなる粒子(コア粒子)の表面を、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体などで被覆したコア/シェル型の粒子であってもよい。

【0093】(D)成分として好適に使用することのできるエラストマー粒子としては、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソブレン共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ α -オレフィン系共重合体、エチレン/ α -オレフィン/ポリエン共重合体、アクリルゴム、ブタジエン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/ブタジエンブロック共重合体、スチレン/イソプレブロック共重合体などをベース成分とするエラストマー粒子を挙げることができる。

【0094】また、(D)成分として好適に使用することのできるコア/シェル型のエラストマー粒子としては、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソブレン共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ α -オレフィン系共重合体、エチレン/ α -オレフィン/ポリエン共重合体、アクリルゴム、ブタジエン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/ブタジエンブロック共重合体、スチレン/イソプレブロック共重合体などを部分架橋してなるコア粒子の表面に、ポリメチルメタクリレートからなる被覆層(シェル)が形成されてなるエラストマー粒子;前記コア粒子の表面に、メチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体からなる被覆層(シェル)が形成されてなるエラストマー粒子を例示することができる。なお、コア/シェル型のエラストマー粒子において、コア粒子の半径(R)に対するシェルの厚さ(t)の比(t/R)は、通常1/1000~2/1とされ、好ましくは1/200~1/1である。

【0095】これらのエラストマー粒子のうち、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソブレン共重合体、ブタジエン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/ブタ

ジエンブロック共重合体、スチレン/イソプレブロック共重合体などの部分架橋物からなるコア粒子の表面に、ポリメチルメタクリレートからなる被覆層(シェル)が形成されてなるエラストマー粒子;当該部分架橋物からなるコア粒子の表面に、メチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体からなる被覆層(シェル)が形成されてなるエラストマー粒子が特に好ましい。

【0096】これらのエラストマー粒子は、乳化重合法など従来公知の方法で製造することができる。エラストマー粒子を得るための乳化重合法としては、① 単量体成分を全量一括して仕込み重合する方法、② 単量体成分の一部を重合した後、残部を連続的にまたは断続的に添加する方法、③ 単量体成分を重合の始めから連続的に添加する方法、④ シード粒子を用いる方法などを採用することができる。

【0097】(D)成分を構成するエラストマー粒子の数平均粒子径は10~700nmとされ、好ましくは30~300nmとされる。エラストマー粒子の数平均粒径が10nm未満である場合には、得られる樹脂組成物により造形される立体形状物が十分な耐衝撃性を有するものとならないことがあり、また、得られる樹脂組成物の粘度が上昇し、立体形状物の生産効率や造形精度に影響を及ぼすことがある。一方、エラストマー粒子の数平均粒径が700nmを超える場合には、得られる樹脂組成物により造形される立体形状物の表面平滑性が損なわれ、造形精度が低下したりする傾向がある。

【0098】(D)成分として好適に使用することのできるコア/シェル型のエラストマー粒子の市販品としては、例えばレジナスポンドRKB(レジナス化成(株)製)、テクノMBS-61、MBS-69(以上、テクノポリマー(株)製)などを挙げることができる。

【0099】これらのエラストマー粒子は、単独でまたは2種以上組み合わせで(D)成分を構成することができる。

【0100】本発明の樹脂組成物における(D)成分の含有割合は、(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分の合計を100重量部としたとき、0~35重量部であることが好ましく、更に好ましくは0~30重量部、特に好ましくは0~20重量部とされる。

(D)成分の含有割合が過大である場合には、最終的に得られる立体形状物の造形精度が低下する傾向がある。

【0101】<水>請求項1に係る樹脂組成物は、調製時における水分量が0.3~1.5重量%である点に特徴を有し、請求項2に係る樹脂組成物は、水分量が0.3~1.5重量%となるように水を添加して調製されている点に特徴を有するものである。本発明の樹脂組成物を構成する水(以下、(E)成分ともいう。)としては、立体造形を阻害する不純物が含まれていなければ特に制限はないが、イオン交換水または蒸留水であること

が好ましい。

【0102】調製時における水分量が0.3~1.5重量%の範囲にある樹脂組成物によれば、使用の使用環境下において長期間にわたり保存・使用されることによっても、当該水分量が大きく変化することはない。この結果、樹脂組成物の水分量に依存する造形特性（例えば、一定量の照射エネルギーを受けたときの硬化深度）が実質的に変化せず、従って、造形条件を変えることなく、所期の性能を有する立体形状物を安定的に造形することができる。また、調製時に水を添加することにより、後述する脱泡処理を容易に実施することができる。

【0103】本発明の樹脂組成物の調製時における水分量は、通常0.3~1.5重量%とされ、好ましくは0.5~1.0重量%とされる。

【0104】調製時における水分量が0.3重量%未満であると、通常の使用環境下、特に高湿度環境下に長期間にわたり保存・使用される場合に、平衡水分量に至る経時的な水分量の増加に伴って硬化深度が大きく減少し、初期段階（樹脂組成物の水分量<0.3重量%）における最適条件で造形すると、硬化層間の剥離が発生し、所期の立体形状物を造形することができない。

【0105】この場合において、樹脂組成物の保存・使用期間中における造形の開始時に、造形装置に付属する容器内に収容された当該樹脂組成物（水分量<平衡水分量）に水を添加することも考えられるが、環境条件（湿度）などを考慮して適正な添加量を決定することはきわめて困難であって現実的ではない。また、容器内に収容された樹脂組成物中に水を均一に含有させることは困難である。

【0106】一方、調製時における水分量が1.5重量%を超えると、長期間にわたり保存・使用される場合に、平衡水分量に至る経時的な水分量の減少に伴って硬化深度が大きく増加し、初期段階（樹脂組成物の水分量>1.5重量%）における最適条件で造形すると、積層方向における造形精度が低下して、所期の立体形状物を造形することができない。

【0107】また、本発明の樹脂組成物の調製時における水分量は、0.3~1.5重量%の範囲内であって、かつ、標準的な使用環境である温度23℃、相対湿度50%における平衡水分量の0.5~1.5倍であることが好ましく、平衡水分量と一致させることが最も好ましい。これにより、当該平衡水分量に至る水分量の経時変化を小さくすることができ、造形特性に対して影響を与えない。

【0108】<その他の成分>本発明の光硬化性樹脂組成物には、本発明の効果が損なわれない範囲内において、上記の(A)成分、(B)成分、(C)成分、

(D)成分および(E)成分以外の成分を必要に応じて含有させることができる。

【0109】本発明の光硬化性樹脂組成物には、樹脂組

成物の光硬化性、光造形により得られる立体形状物の形状安定性（経時的変形の抑制性能）および形状安定性

（機械的特性の経時的変化の抑制性能）を発現させるためにポリオールを含有させることができる。使用されるポリオールは、好ましくは1分子中に2個以上、さらに好ましくは1分子中に2~6個の水酸基を有するものである。1分子中に有する水酸基の数が2個未満のポリオールを使用すると、光硬化性の向上効果が十分ではなく、また、得られる立体形状物の機械的特性、特に弾性率が低下する傾向がある。一方、1分子中に6個を超えるポリオールを含有させる場合には、得られる立体形状物の伸びが低下する傾向が見られるとともに耐湿性に問題を生じる傾向がある。

【0110】かかるポリオールとしては、例えばポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、2塩基酸とジオールとからなるポリエステルで変性することにより得られるポリエステルポリオール等を挙げることができる。

【0111】上記ポリオールのうち、ポリエーテルポリオールが好ましい。例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、クオドロールなどの3価以上の多価アルコールを、エチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの環状エーテル化合物で変性することにより得られるポリエーテルポリオールを挙げることができる。具体的には、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、テトラヒドロフラン変性トリメチロールプロパン、EO変性グリセリン、PO変性グリセリン、テトラヒドロフラン変性グリセリン、EO変性ペンタエリスリトール、PO変性ペンタエリスリトール、テトラヒドロフラン変性ペンタエリスリトール、EO変性ソルビトール、PO変性ソルビトール、EO変性スクロース、PO変性スクロース、EO変性スクロース、EO変性クオドール、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシテトラメチレンジオール、ポリオキシブチレンジオール、ポリオキシブチレン-オキシエチレン共重合ジオールなどを例示することができる。これらのうち、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、PO変性グリセリン、PO変性ソルビトールが好ましい。

【0112】使用することのできるポリエーテルポリオールの市販品としては、サンニックスTP-400、サンニックスGP-600、サンニックスGP-1000、サンニックスSP-750、サンニックスGP-250、サンニックスGP-400、サンニックスGP-600（以上、三洋化成（株）製）、TMP-3Glycol、PNT-4Glycol、EDA-P-4、EDA-P-8（以上、日本乳化剤（株）製）、G-300、G-400、G-700、T-400、EDP-4

50、SP-600、SC-800 (以上、旭電化工業(株)製)などを挙げるができる。

【0113】ポリカプロラクトンポリオールは、カプロラクトン変性トリメチロールプロパン、カプロラクトン変性グリセリン、カプロラクトン変性ペンタエリスリトール、カプロラクトン変性ソルビトールなどを挙げるができる。

【0114】ポリカプロラクトンポリオールの市販品としては、TONE0301、TONE0305、TONE0310 (以上、ユニオンカーバイド社)、ポリエステルポリオールの市販品としては、ブラクセル303、ブラクセル305、ブラクセル308 (以上、ダイセル化学工業(株))などを挙げるができる。

【0115】上記のポリオールは、1種単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

【0116】使用するポリオールの分子量は、100~50,000であることが好ましく、更に好ましくは160~20,000とされる。分子量が過小なポリオールを使用すると、得られる樹脂組成物によっては、形状安定性および物性安定性を有する立体形状物を得ることが困難となることがある。一方、分子量が過大なポリオールを使用すると、得られる樹脂組成物の粘度が過大となり、光造形により得られる立体形状物の弾性率が低下するおそれがある。

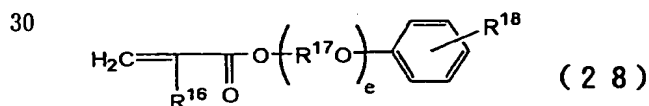
【0117】本発明の樹脂組成物には、得られる造形物の機械強度の向上や、造形時間の短縮のためにラジカル重合性化合物であるエチレン性不飽和モノマーを併用することができる。エチレン性不飽和モノマーは、エチレン性不飽和結合(C=C)を分子中に有する化合物であり、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマー、および1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーを挙げるができる。

【0118】1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能性モノマーとしては、例えばアクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレ

ート、7-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジェン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドテトラクロロフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラプロモフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラプロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート、2-トリプロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタプロモフェニル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、および下記式(28)~(30)で表される化合物を例示することができる、これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

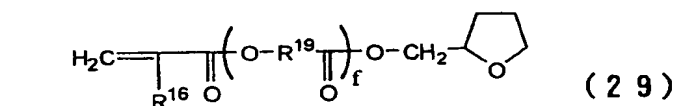
【0119】

【化28】



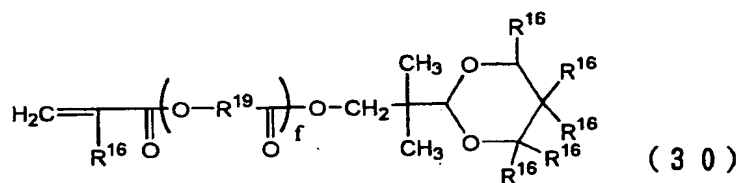
【0120】

【化29】



【0121】

【化30】



【0122】〔式(28)~(30)において、R¹⁶は水素原子またはメチル基を示し、R¹⁷は炭素原子数2~6、好ましくは2~4のアルキレン基を示し、R¹⁸は水

素原子または炭素原子数1~12、好ましくは1~9のアルキル基を示し、R¹⁹は炭素原子数2~8、好ましくは2~5のアルキレン基を示す。eは0~12、好まし

くは1~8の整数であり、fは1~8、好ましくは1~4の整数である。)これらの単官能性モノマーうち、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレートが好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

【0123】これらの単官能性モノマーの市販品としては、例えばアロニックスM-101、M-102、M-111、M-113、M-117、M-152、TO-1210(以上、東亜合成(株))、カヤラッドTC-110S、R-564、R-128H(以上、日本化薬(株))、ビスコート192、ビスコート220、ビスコート2311HP、ビスコート2000、ビスコート2100、ビスコート2150、ビスコート8F、ビスコート17F(以上、大阪有機化学工業(株))などの商品名で入手可能なものを挙げる事ができる。

【0124】1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合基を有する多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、フェノール

ノラックポリグリシジルエーテルの(メタ)アクリレートなどを例示することができ、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0125】これらの多官能性モノマーうち、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレートが好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

【0126】これらの多官能性モノマーの市販品としては、例えばSA1002(以上、三菱化学(株))、ビスコート195、ビスコート230、ビスコート260、ビスコート215、ビスコート310、ビスコート214HP、ビスコート295、ビスコート300、ビスコート360、ビスコートGPT、ビスコート400、ビスコート700、ビスコート540、ビスコート3000、ビスコート3700(以上、大阪有機化学工業(株))、カヤラッドR-526、HDDA、NPGDA、TPGDA、MANDA、R-551、R-712、R-604、R-684、PET-30、GPO-303、TMPA、THE-330、DPHA、DPHA-2H、DPHA-2C、DPHA-2I、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-1420、T-2020、T-2040、TPA-320、TPA-330、RP-1040、RP-2040、R-011、R-300、R-205(以上、日本化薬(株))、アロニックスM-210、M-220、M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-315、M-325、M-400、M-6200、M-6400(以上、東亜合成(株))、ライトアクリレートBP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA、DCP-A(以上、共栄社化学(株))、ニューフロンティアBPE-4、TEICA、BR-42M、GX-8345(以上、第一工業製薬(株))、ASF-400(以上、新日鐵化学(株))、リボキシSP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010、SP-4060(以上、昭和高分子(株))、NKエステルA-BPE-4(以上、新中村化学工業(株))などの商品名で入手のものを挙げる事ができる。

【0127】かかる多官能モノマーとしては、上記に例示されたトリ(メタ)アクリレート化合物、テトラ(メタ)アクリレート化合物、ペンタ(メタ)アクリレート化合物、ヘキサ(メタ)アクリレート化合物が好ましく、これらのうち、トリメチロールプロバントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロバントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロバントラ(メタ)アクリレートが特に好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

【0128】エチレン性不飽和モノマーを樹脂組成物に含有させる場合には、そのラジカル重合反応を開始させるために、通常、ラジカル性光重合開始剤が添加される。ラジカル性光重合開始剤は、光などのエネルギー線を受けることにより分解し、発生するフリーラジカルによってエチレン性不飽和モノマーのラジカル重合反応を開始させる化合物であり、通常、ラジカル性光重合開始剤を使用することができる。

【0129】ラジカル性光重合開始剤としては、通常、ラジカル性光重合開始剤を使用することができる。例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン系化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-2-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-テトラ(7-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、およびBTTBとキサントン、チオキサントン、クマリン、ケトクマリンその他の色素増感剤との組み合わせなどを挙げることができる。これらのうち、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどが特に好ましいが、これ

ら例示に限定されるものではない。

【0130】本発明の光硬化性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、光増感剤(重合促進剤)、反応性希釈剤などを含有させることができる。光増感剤としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミンなどのアミン系化合物;チオキサントン、チオキサントンの誘導体、アントラキノン、アントラキノンの誘導体、アントラセン、アントラセンの誘導体、ペリレン、ペリレンの誘導体、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテルなどからなる光増感剤などを挙げることができる。また、反応性希釈剤としては、(A)成分および(B)成分と共重合可能なカチオン重合性物質であって、得られる樹脂組成物の溶液粘度を低下させるものが好ましい。

【0131】また、本発明の光硬化性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、各種の添加剤が含有されていてもよい。かかる添加剤としては、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマーなどのポリマーないしオリゴマー;フェノチアジン、2,6-ジ-7-ブチル-4-メチルフェノール等の重合禁止剤;重合開始剤;老化防止剤;レベリング剤;濡れ性改良剤;界面活性剤;可塑剤;紫外線吸収剤;シランカップリング剤;無機充填剤;顔料;染料などを挙げることができる。

【0132】<樹脂組成物の調製方法>本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記の(A)成分、(B)成分、(C)成分および(E)成分(水)、並びに、必要に応じて、上記の(D)成分および各種の任意成分を均一に混合することによって調製することができる。

【0133】<脱泡処理>本発明の光硬化性樹脂組成物を調製する場合において、各成分を混合後、濾過により異物を除去し、更に脱泡処理を行うことが好ましい。脱泡処理を行うことにより、得られる樹脂組成物の硬化物(立体形状物)において、造形精度の低下および外観不良の原因となる気泡の残存を防止することができる。脱泡処理の方法としては、減圧することにより樹脂組成物中の気泡を強制的に除去する方法、樹脂組成物を加温することにより粘度を低下させ、当該樹脂組成物の表面に集まる気泡を除去する方法など特に限定されるものではない。

【0134】<樹脂組成物の粘度>本発明の光硬化性樹脂組成物の粘度(25℃)は50~2,000mPa·sであることが好ましく、更に好ましくは70~1,500mPa·sとされる。

【0135】<光学的立体造形法>本発明の光硬化性樹脂組成物は、光学的立体造形法における光硬化性の液状樹脂組成物として好適に使用される。すなわち、本発明の樹脂組成物に対して、可視光、紫外光、赤外光などの光を選択的に照射して硬化樹脂層を形成する工程を繰り返すことにより、硬化樹脂層が一体的に積層されてなる、所望の形状の立体形状物を製造することができる。

【0136】本発明の光硬化性樹脂組成物に光を選択的に照射する手段としては、特に制限されるものではなく、種々の手段を採用することができる。例えば、① レーザ光、あるいはレンズやミラー等を用いて得られた収束光を走査させながら組成物に照射する手段、② 所定のパターン of 光透過部を有するマスクを用い、このマスクを介して非収束光を組成物に照射する手段、③ 多数の光ファイバーが束ねられてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して光を組成物に照射する手段等を採用することができる。また、マスクを用いる手段においては、マスクとして、液晶表示装置と同様の原理により、指定のパターンに従って、光透過領域と光不透過領域とよりなるマスク像を電気光学的に形成するものを用いることもできる。以上において、目的とする立体形状物が微細な部分形状を有するものである場合または高い寸法精度が要求されるものである場合には、組成物に選択的に光を照射する手段として、スポット径の小さいレーザ光を走査する手段を採用することが好ましい。

【0137】なお、容器内に収容されている樹脂組成物における光の照射面（例えば収束光の走査平面）は、当該樹脂組成物の液面、透光性容器の器壁との接触面の何れであってもよい。樹脂組成物の液面または器壁との接触面を光の照射面とする場合には、容器の外部から直接または器壁を介して光を照射することができる。

【0138】前記の光学的立体造形法においては、通常、樹脂組成物の特定部分を硬化させた後、光の照射位置（照射面）を、既硬化部分から未硬化部分に連続的にまたは段階的に移動させることにより、硬化部分を積層させて所望の立体形状とする。ここで、照射位置の移動は種々の方法によって行うことができ、例えば光源、樹脂組成物の収容容器、樹脂組成物の既硬化部分の何れかを移動させたり当該容器に樹脂組成物を追加供給するなどの方法を挙げることができる。

【0139】光学的立体造形法の代表的な一例を説明すると、収容容器内において昇降自在に設けられた支持ステージを樹脂組成物の液面から微小量降下（沈降）させることにより、当該支持ステージ上に樹脂組成物を供給してその薄層（1）を形成する。次いで、この薄層

（1）に対して選択的に光を照射することにより、固体状の硬化樹脂層（1）を形成する。次いで、この硬化樹脂層（1）上に樹脂組成物を供給してその薄層（2）を形成し、この薄層（2）に対して選択的に光照射するこ

とにより、前記硬化樹脂層（1）上にこれと連続して一体的に積層するよう新しい硬化樹脂層（2）を形成する。そして、光照射されるパターンを変化させながら或いは変化させずに、この工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層（n）が一体的に積層されてなる立体形状物が造形される。

【0140】このようにして得られる立体形状物を収容容器から取り出し、その表面に残存する樹脂組成物を除去した後、必要に応じて洗浄する。ここで、洗浄剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類に代表されるアルコール系有機溶剤；アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどに代表されるケトン系有機溶剤；テルペン類に代表される脂肪族系有機溶剤；低粘度の熱硬化性樹脂および光硬化性樹脂を挙げることができる。

【0141】なお、表面平滑性の良好な立体形状物を製造する場合には、前記熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂を使用して洗浄することが好ましく、この場合には、洗浄に使用した硬化性樹脂の種類に応じて、熱照射または光照射によるポストキュアを行う必要がある。なお、ポストキュアは、表面の樹脂を硬化させるだけでなく、立体形状物の内部に残存することのある未反応の樹脂組成物をも硬化させることができるので、有機溶剤により洗浄した場合にもポストキュアを行うことが好ましい。

【0142】さらに、立体形状物の表面強度および耐熱性を向上させるためには、洗浄処理を施した後に、熱硬化性または光硬化性のハードコート材を使用することが好ましい。かかるハードコート材としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などからなる有機コート材、あるいは無機ハードコートを使用することができる。これらのハードコート材は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ使用することができる。

【0143】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下において、「%」および「部」は、特にことわらない限り「重量%」および「重量部」を意味する。

【0144】〔実施例1〕攪拌翼を備えた容量10リットルのセバラブルフラスコ中に、下記表1に示す処方に従って、(A)成分として1,4-ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕ベンゼン300g(30部)、(B)成分として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート4000g(40部)、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル1000g(10部)、エポキシ変性ポリブタジエン「エポリードPB3600」(ダイセル化学工業(株)製)1000g(10部)、(C)成分としてトリアリルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート「UVI-6974」

(ユニオンカーバイド社製) 100g (1部)、(D)成分として、部分架橋スチレン/ブタジエン共重合体からなるコア粒子の表面に、メチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体からなる被覆層(シェル)が形成されてなるコア/シェル型のエラストマー粒子「レジナスポンドRKB」(レジナス化成(株)製、数平均粒径200nm) 900g (9部)を仕込み、この系を60℃で3時間攪拌した。この系を25℃まで放冷した後、(E)成分として、蒸留水60g (0.6部)を添加し、25℃で2時間攪拌した。このようにして得られた混合物を濾過処理した後、減圧による脱泡処理を行うことにより、本発明の光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0145】このようにして得られた光硬化性樹脂組成物について、調製直後における水分量をカールフィッシャー法により測定したところ、0.68% (温度23℃、相対湿度50%における平衡水分量に対して1.0倍に相当)であった。なお、カールフィッシャー法による水分量の測定は、カールフィッシャー式微量水分測定装置「AQ-7」(平沼産業(株)製)により、電解液として「アクアライトRS」(同社製)を用い、対極液として「アクアライトCN」(同社製)を用いて行った。

【0146】〔実施例2〕下記表1に示す処方に従って、(A)成分の仕込量を5000g (50部)に変更し、(B)成分である3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサノールポキシシレートの仕込量を2900g (29部)に変更し、(D)成分を仕込まなかったこと以外は実施例1と同様にして本発明の光硬化性樹脂組成物を調製した。得られた光硬化性樹脂組成物について、調製直後の水分量をカールフィッシャー法により測定したところ、0.69%であった。

【0147】〔比較例1〕下記表1に示す処方に従って、(C)成分の仕込量を200g (2部)に変更し、(D)成分の仕込量を800g (8部)に変更し、蒸留水を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして比較用の光硬化性樹脂組成物を調製した。得られた光硬化性樹脂組成物について、調製直後の水分量をカールフィッシャー法により測定したところ、0.08% (温度23℃、相対湿度50%における平衡水分量に対して0.1倍に相当)であった。

【0148】〔比較例2〕下記表1に示す処方に従って、蒸留水の添加量を300g (3部)に変更したこと以外は実施例1と同様にして比較用の光硬化性樹脂組成物を調製した。得られた光硬化性樹脂組成物について、調製直後の水分量をカールフィッシャー法により測定したところ、3.01% (温度23℃、相対湿度50%における平衡水分量に対して4.6倍に相当)であった。

【0149】〈樹脂組成物の評価〉実施例1~2および

比較例1~2により得られた樹脂組成物の各々について、一定の環境下に放置した前後における硬化深度を測定した。また、放置した前後の樹脂組成物により造形された立体形状物について、層間密着性および積層方向における造形精度を評価した。測定方法および評価方法を以下に示す。

【0150】なお、樹脂組成物の放置条件としては、実施例1および比較例1に係る樹脂組成物にあつては、温度23℃、相対湿度50%、放置時間60日間とし、実施例2および比較例2に係る樹脂組成物にあつては、温度23℃、相対湿度20%、放置時間60日間とした。また、樹脂組成物の収容容器として、光造形装置「ソリッドクリエーターSCS-1000HD」(ソニー(株)製)に付属する幅32cm、奥行き43cm、深さ6.5cmの開口容器を用いた。また、樹脂組成物の放置は、当該樹脂組成物を調製した日から開始した。

【0151】(1)硬化深度の測定方法：照射用光源としてHe-Cdレーザー(波長325nm)を搭載し、開口容器(幅32cm×奥行き43cm×深さ6.5cm)を備えた光造形装置「ソリッドクリエーターSCS-1000HD」(ソニー(株)製)を使用し、前記開口容器に収容した樹脂組成物の液面(照射面)におけるレーザースポット径を100μm、レーザーパワーを10mWとし、下記表1に示す走査速度(実施例1~2および比較例1では200mm/s、比較例2では160mm/s)で前記液面にレーザー光を照射して楔型の断面形状を有する硬化層を形成し、当該硬化層の厚さ(硬化深度)を測定した。

【0152】(2)立体形状物の層間密着性の評価方法：光造形装置「ソリッドクリエーターSCS-1000HD」(ソニー(株)製)を使用し、レーザースポット径を100μm、レーザーパワーを10mWとし、下記表1に示す走査速度で、樹脂組成物に対し選択的にレーザー光を照射して厚さ100μmの硬化樹脂層を形成する工程を繰り返すことにより、図1に示すような立体形状物を造形した。次いで、得られた立体形状物を光造形装置から取り出し、外表面に付着している樹脂組成物を拭き取り、さらに、テルペン系溶剤によって余分な樹脂組成物を洗浄除去した。この立体形状物の側面(積層断面)を観察し、層間剥離が全く認められない場合を「○」、側面の全域または一部において層間剥離が認められた場合を「×」とした。

【0153】(3)立体形状物の造形精度の評価方法：上記(2)により造形した立体形状物のオーバーハング部(図1中、A、B)の下側に、硬化されるべきでない余剰成長部分(設計データにない硬化部分)が存在するか否かを観察し、余剰成長部分が存在せず、オーバーハング部の下面が平滑性を有する場合を「○」、余剰成長部分が存在し、オーバーハング部の下面の平滑性が損なわれている場合を「×」とした。

【0154】なお、上記の測定および評価は、樹脂組成物を放置した環境と同じ条件（温度23℃、相対湿度50％）で行った。以上の結果を、放置した前後（0日／60日）における樹脂組成物の水分量とともに、下記表*

*1に示す。
【0155】
【表1】

(A)	実施例 1		実施例 2		比較例 1		比較例 2	
	30	50	30	40	10	10	30	30
1, 4-ビス [(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル] ベンゼン (部)	30	50	30	40	10	10	30	30
3, 4-エポキシシクロヘキシメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (部)	40	29	40	29	10	10	40	40
1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル (部)	10	10	10	10	10	10	10	10
エポキシ変性ポリブタジエン「エポリードPPB3600」(ダイセル化学工業(株)製) (部)	10	10	10	10	10	10	10	10
トリアリルスルホンホムヘキサフルオロアロンチモネート「UVI-6974」(ユニオンカーバイド社製) (部)	1	1	2	1	2	1	1	1
エラストマー粒子「レジナスボンDRKB」(レジナス化成(株)製、数平均粒径=200nm) (部)	9	—	8	—	8	9	9	9
(E) 蒸留水 (部)	0.6	0.6	—	0.6	—	3	3	3
放置環境 (温度×相対湿度)	23℃×50%		23℃×20%		23℃×50%		23℃×20%	
放置時間 (日)	0	60	0	60	0	60	0	60
水分量 (%)	0.68	0.72	0.69	0.53	0.08	0.52	3.01	1.13
走査速度 (mm/s)	200	200	200	200	200	200	160	160
硬化深度 (μm)	150	150	150	150	150	125	150	220
硬化深度変化率 (放置後/放置前) (%)	100		100		83		140	
層間密着性	○	○	○	○	○	×	○	○
積層方向の造形精度	○	○	○	○	○	○	○	×

【0156】表1に示す結果から明らかなように、実施例1～2に係る樹脂組成物は、放置前後の間で水分量の差が小さく、硬化深度に変化は認められなかった。また、実施例1～2に係る樹脂組成物によれば、放置前後の樹脂組成物について同一の照射条件（走査速度）で造形を行なっても、層間密着性および造形精度に優れた立

体形状物を造形することができた。

【0157】これに対して、調製時における水分量が0.08重量%と過小である比較例1に係る樹脂組成物は、放置前後の間で水分量の差（増加量）が大きく、硬化深度が150μmから125μmへと大きく減少した。この結果、放置後における比較例1に係る樹脂組成

物により造形された立体形状物は、層間密着性に劣るものであった。

【0158】また、調製時における水分量が3.01重量%と過大である比較例2に係る樹脂組成物も、放置前後の間で水分量の差(減少量)が大きく、硬化深度が150 μ mから220 μ mへと大きく増加した。この結果、放置後における比較例2に係る樹脂組成物により造形された立体形状物は、積層方向における造形精度に劣るものであった。比較例1および比較例2に係る樹脂組成物を使用して、層間密着性および造形精度に優れた立体形状物を造形しようとするれば、放置期間中において造形を行う毎に、照射条件を変更しなければならないが、このような操作はきわめて煩雑で現実的ではないといえる。

【0159】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物によれば、通常の使用環境下(温度10~30 $^{\circ}$ C, 相対湿度20~80%)において長期間にわたり保存・使用される場合であっても、造形特性(硬化深度)が実質的に変化せず、所期の性能(層間密着性および造形精度)を有する立体形状物を、同一の造形条件により、安定して造形することができる。

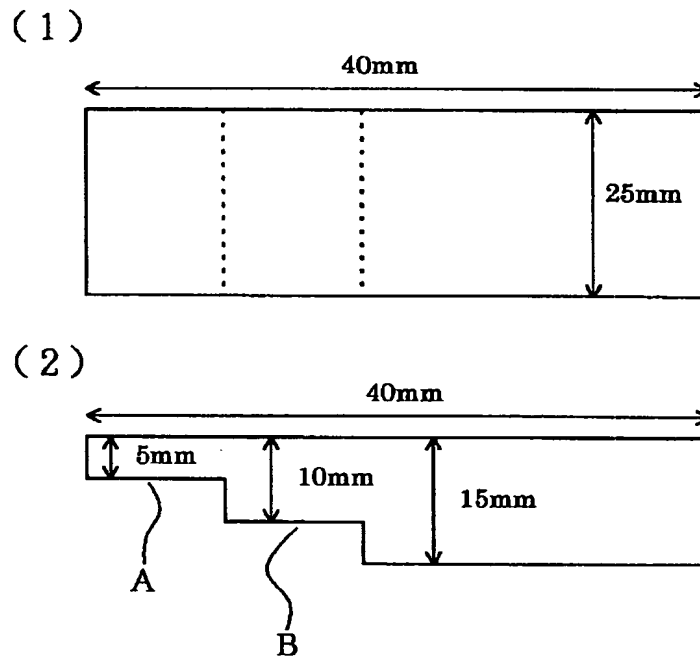
【図面の簡単な説明】

10 【図1】層間密着性および造形精度を評価するための立体形状物の形状および寸法を示す説明図であり、(1)は平面図、(2)は側面図である。

【符号の説明】

A, B オーバーハング部

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C08L 71/02
101/00

識別記号

FI
C08L 71/02
101/00

テマコード(参考)

(72)発明者 山村 哲也
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 宇加地 孝志
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4F213 AA44 WA25 WA86 WA87 WB01
WL02 WL12 WL24 WL25 WL92
WL95
4J002 AC02Y AC03Y AC06Y AC07Y
AC08Y BB15Y BG03Y BG04Y
BG05Y BN06Y BN12Y BN14Y
BP01Y CD01W CD02W CD04W
CD05W CD08W CD11W CD12W
CD17W CD19W CH05X CP05X
EA067 EB117 EL056 EV237
EV297 FD140 FD157
4J036 AA01 AB01 AB02 AB07 AB10
AB18 AD05 AD08 AD21 AG04
AJ09 DB30 FA11 FB12 FB16
GA06 GA22 GA24 GA25 HA02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.